

特開平9-106904

(43)公開日 平成9年(1997)4月22日

| | | | | |
|---------------------------|------|--------|------------|--------|
| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 府内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| H01F 1/11 | | | H01F 1/11 | B |
| C01G 49/00 | | | C01G 49/00 | A |
| C04B 35/26 | | | C04B 35/26 | C |
| H01F 1/113 | | | H01F 1/113 | Z |

審査請求 未請求 請求項の数 9 FD (全11頁)

| | | | |
|----------|------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平7-288163 | (71)出願人 | 595156333 日本弁柄工業株式会社 岡山県和気郡佐伯町矢田1099-3 |
| (22)出願日 | 平成7年(1995)10月11日 | (71)出願人 | 000224798 同和鉱業株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 |
| | | (72)発明者 | 織原 美貴 岡山県和気郡佐伯町矢田1099-3 日 本弁柄工業株式会社内 |
| | | (72)発明者 | 中上 和之 岡山県和気郡佐伯町矢田1099-3 日 本弁柄工業株式会社内 |
| | | (74)代理人 | 弁理士 和田 慶治 (外1名) 最終頁に続く |

(54)【発明の名称】ボンド磁石用フェライト粉末およびこれを用いたボンド磁石

(57)【要約】

【課題】 最大エネルギー積 (B H) _{m a x} が 2.5 M G O e 以上のボンド磁石が得られるマグネットプランバイト型フェライト粉体を提供する。

【解決手段】 平均粒子径が 0.9 ~ 1.5 μ m, 1 ton/cm³ の圧力で圧縮したときの圧縮密度が 3.40 g/cm³ 以上, メルトフローレートが 7 g / 10 min 以上, J I S K-5101 で測定した粉体 PH が 7 ~ 10 であるボンド磁石用マグネットプランバイト型フェライト粉体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 マグネットプランバイト型フェライトの粉末であって、平均粒子径が $0.9 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 、 $1\text{ton}/\text{cm}^2$ の圧力で圧縮したときの圧縮密度が $3.40\text{g}/\text{cm}^3$ 以上およびJIS K-5101で測定した粉体PHが7～10であるボンド磁石用フェライト粉末。

【請求項2】 マグネットプランバイト型フェライトの粉末であって、平均粒子径が $0.9 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 、 $1\text{ton}/\text{cm}^2$ の圧力で圧縮したときの圧縮密度が $3.40\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、JIS K-5101で測定した粉体PHが7～10および本文記載のMFR測定法に従ってフェライト量93重量%で測定したメルトフローレートが $7\text{g}/10\text{min}$ 以上であるボンド磁石用フェライト粉末。

【請求項3】 平均粒子径 $0.9 \sim 1.5 \mu\text{m}$ は、平均粒子径 $0.30 \sim 0.50 \mu\text{m}$ のマグネットプランバイト型フェライトの微粉15～40重量%と、平均粒子径 $1.0 \sim 2.50 \mu\text{m}$ のマグネットプランバイト型フェライトの粗粉残部とを混合して得られたものである請求項1または2に記載のボンド磁石用フェライト粉末。

【請求項4】 粒度分布の幾何標準偏差 σ_g が $1.8 \sim 2.5$ である請求項1、2または3に記載のボンド磁石用フェライト粉末。

【請求項5】 BET法で測定した比表面積が $1.5 \sim 4.0 \text{m}^2/\text{g}$ である請求項1、2、3または4に記載のボンド磁石用フェライト粉末。

【請求項6】 平均粒子径が $0.30 \sim 0.50 \mu\text{m}$ のマグネットプランバイト型フェライトの微粉と、平均粒子径が $1.00 \sim 2.50 \mu\text{m}$ のマグネットプランバイト型フェライトの粗粉を準備する工程、前記の微粉15～40重量%と前記の粗粉残部とを混合する工程、およびこの混合工程の前または後においてこれらの粉体を $800 \sim 1100^\circ\text{C}$ でアニールする工程からなる、平均粒子径が $0.9 \sim 1.5 \mu\text{m}$ で $1\text{ton}/\text{cm}^2$ の圧力で圧縮したときの圧縮密度が $3.40\text{g}/\text{cm}^3$ 以上を示すボンド磁石用フェライト粉末の製造方法。

【請求項7】 平均粒子径が $0.30 \sim 0.50 \mu\text{m}$ のマグネットプランバイト型フェライトの微粉と、平均粒子径が $1.00 \sim 2.50 \mu\text{m}$ のマグネットプランバイト型フェライトの粗粉を準備する工程、前記の微粉15～40重量%と前記の粗粉残部とを混合する工程、この混合工程の前または後においてこれらの粉体を $800 \sim 1100^\circ\text{C}$ でアニールする工程、およびアニール工程後の粉体のPHを7～10に調整する工程からなる、平均粒子径が $0.9 \sim 1.5 \mu\text{m}$ で $1\text{ton}/\text{cm}^2$ の圧力で圧縮したときの圧縮密度が $3.40\text{g}/\text{cm}^3$ 以上を示すボンド磁石用フェライト粉末の製造方法。

【請求項8】 平均粒子径が $0.9 \sim 1.5 \mu\text{m}$ のマグネットプランバイト型フェライトの粉末93重量%以上を樹脂系バインダーを用いて成形してなる(BH)maxが 2.5MGoe 以上のフェライト系ボンド磁石。

【請求項9】 平均粒子径が $0.9 \sim 1.5 \mu\text{m}$ のマグネットプランバイト型フェライトの粉末93重量%以上を樹脂系バインダーを用いて成形密度 $3.90\text{g}/\text{cm}^3$ 以上に成形してなる(BH)maxが 2.5MGoe 以上のフェライト系ボンド磁石。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、AV、OA機器、自動車電装部品等に使用される小型モーターや、複写機のマグネットロール等に使用される高磁力のボンド磁石を構成するためのフェライト粉末に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、磁石の磁力を示す最大エネルギー積(BH)maxは、残留磁束密度Brと保磁力iHcにより決まる。残留磁束密度Brは磁石の密度ρと磁粉の飽和磁化σs、配向度(Br/4πIs)により下式で表される。

$$Br = 4\pi \times (\rho) \times (\sigma s) \times (\text{配向度})$$

【0003】 一方、保磁力iHcはフェライト系の場合、結晶異方性と形状異方性および単磁区構造の理論で説明されている。

【0004】 ボンド磁石と焼結磁石の大きな違いは密度ρである。フェライト系焼結磁石の密度 $5.0\text{g}/\text{cm}^3$ に対し、ボンド磁石では樹脂やゴム等のバインダーが入るため当然密度はこれより低くなり、磁力は下がる。したがって、ボンド磁石の磁力を高くするには、フェライト粉末の含有率を増やすことが必須の課題となる。しかし、フェライト粉末の含有率を増やすとバインダーとの混練時に高粘度となり、負荷が増大して混練物の生産性が低下し、極端な場合には混練不可になる。そして、混練物の成形時にも流動性が悪いのでやはり生産性が低下し、極端な場合には成形不可になる。

【0005】 このボンド磁石特有の課題を解決するため、バインダーの選定やフェライト粉末の表面処理等の面での改良が行われているが、基本的にはフェライト粉末自身の高充填性を確保することが最も重要である。フェライト粉末の充填性は一般的には粒度分布と圧縮密度との関連性が高い。

【0006】 従来、このようなフェライト粉末の製造方法として例えば特公昭55-26605号公報および特公昭63-34610号公報に記載された方法が知られている。前者は高温で焼成して粗大結晶粒子を成長させ、これを粉碎して粗大粒子の間隙を埋めるような微粒子を作る方法であり、後者は平均粒径 $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$ のフェライト微粉末と平均粒径 $3.0 \sim 25.0 \mu\text{m}$ のフェライト粗粉とを配合する方法である。

【0007】 これらの方法でも圧縮密度が高く、高充填性のフェライト粉末は得られるが、充填性以外にボンド磁石として高磁力化に必要な特性要因についての考慮が不充分で、得られるボンド磁石の最大エネルギー積(BH)maxが 2.5MGoe 以下のものである。

H) \max は最高レベルでも $2.2 \sim 2.3 \text{ MG Oe}$ が限度であった。

【0008】例えば単に圧縮密度だけを追求したフェライト粉末では、バインダーとの混練負荷を下げたり、その混練物の流動性を上げて成形性を改善するには十分ではない。粉体の混練性や流動性は確かに圧縮密度によつても影響も受けるが、その他の要因として粒子形状、粒子の表面状態の影響も無視できないからである。また粒子形状や粒子の表面状態は配向度および保磁力との関連性も強い。

【0009】粒子形状の点からフェライト粒子を見ると、配向に適した粒子形状はC軸方向の異方性が高い六角板状であるが、射出成形等の磁場配向タイプでは板状比(a軸方向の粒径/c軸方向の粒径)が小さいほど、粒子が動き易く高流動性が得られる。また、当然粒子間焼結が少ないほど配向しやすい。

【0010】粒子の表面形態については不明な点が多いが、バインダーとの親和性から、混練時、成形時における粘度との関連がありそうである。粘度が低いほど高流動性となり配向度が上がり、また機械的ストレスが弱いので保持力の低下も少ないであろう。

【0011】保磁力 iHc については、結晶異方性と形状異方性、単磁区構造等によって説明されている。例えばストロンチウムフェライトは、バリウムフェライトよりも結晶異方性が大きいので高 iHc が得られる。また板状比は小さいほど形状異方性による減磁が少ないので高 iHc になる。粉碎して平均粒子径が小さくなると単磁区構造に近づくので(ただし、同時に歪みも生じるのでこの歪みをアニールで除去すると)高 iHc が得られる。なお、アニールしたものは混練および成形時に機械的ストレスを受けて iHc が下がるが、平均粒子径が小さいとこのストレスを受けにくい。

【0012】残留磁束密度 B_r については飽和磁化 σ_s が決め手となる。マグネットプランバイト型(以下M型と略称することがある)フェライトにおける飽和磁化 σ_s の理論値としては、ストロンチウムフェライトが 72 e mu/g 、バリウムフェライトが 71 e mu/g であるのに対し、一般市販品は 70 e mu/g 程度とかなり理論値に近いところまで向上しているので、これ以上の σ_s の大幅な向上は難しい。現在、飽和磁化を上げる手段とし、M型よりも高い理論値 78 e mu/g を有するW型フェライトも一部検討されているが、製法が複雑でコストも高いため実用化には達していない。

【0013】以上のように、フェライト粉末の組成、粒度、粒度分布、表面性は、ボンド磁石の充填性、混練性、成形性、配向性、保磁力、飽和磁化と複雑に絡んでおり、これらをバランス良く制御することによって初めてボンド磁石の高(BH) \max 化が達成される。これらの制御には、組成(原料、モル比、添加物)、焼成、粉碎、アニール等の単位操作が一般的であるが、これら

の組み合わせを最適化することが重要となる。

【0014】しかし、前記の特公昭55-26605号公報および特公昭63-34610号公報では、特に充填性だけを重視し、その他の複数要因については十分に考慮されていない。そのため、特性を制御する単位操作も単純すぎるため、複雑な特性要因を十分に制御するのには困難であり、フェライト系ボンド磁石の(BH) \max は $2.2 \sim 2.3 \text{ MG Oe}$ が最高レベルであった。事実、現状の市場においても、この最高レベルを超えるフェライト系ボンド磁石は出現していない。

【0015】このため、(BH) $\max = 2.5 \sim 4.0 \text{ MG Oe}$ が要求される分野ではフェライト系焼結磁石が使用されている。だが、焼結磁石は欠け割れが発生したり、研磨が必要なため生産性に劣ることと、複雑な形状への加工が困難であるという固有の問題がある。最近、希土類磁石を用いたボンド磁石がこの分野で一部使用されているが、希土類磁石はフェライトの20倍のコスト高であり、また鋸びやすいという問題がある。

【0016】このような背景から、加工性が良好で安価なフェライト系M型ボンド磁石において(BH) $\max \geq 2.5 \text{ MG Oe}$ を達成することが、AV、OA機器、自動車の電装部品等の小型モーターや複写機のマグネットロールの用途分野で強く要望されている。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】したがって本発明は、上記したフェライト系ボンド磁石の問題点を解決し、前記の要望に応えるべく、従来技術の水準を越える(BH) $\max \geq 2.5 \text{ MG Oe}$ のフェライト系ボンド磁石の開発を課題としたものである。

【0018】

【課題を解決するための手段】前記の課題は、平均粒子径が $0.30 \sim 0.50 \mu\text{m}$ の微粉 $15 \sim 40$ 重量%と、平均粒子径が $1.00 \sim 2.50 \mu\text{m}$ の粗粉残部とを混合して得た平均粒子径が $0.9 \sim 1.5 \mu\text{m}$ であつて、粉体PHが7～10の範囲、下記のMFR測定法に従ってフェライト量93重量%で測定したメルトフローレートが7g/10min以上であるマグネットプランバイト型フェライト粉末によって実質上解決できることがわかつた。

【0019】すなわち本発明によれば、マグネットプランバイト型フェライトの粉末であつて、平均粒子径が $0.9 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 、JIS K-5101で測定した粉体PHが7～10、更には下記のMFR測定法に従ってフェライト量93重量%で測定したメルトフローレートが7g/10min以上である、 1 ton/cm^2 の圧力で圧縮したときの圧縮密度が 3.40 g/cm^3 以上のボンド磁石用フェライト粉末を提供する。

【0020】このフェライト粉末の粒度分布の幾何標準偏差 σ_g が $1.8 \sim 2.5$ であるのが一層好ましく、またBET法で測定した比表面積が $1.5 \sim 4.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であ

る。

【0021】このフェライト粉末は、平均粒子径が0.30～0.50μmのマグネットプランバイト型フェライトの微粉と、平均粒子径が1.00～2.50μmのマグネットプランバイト型フェライトの粗粉を準備する工程、前記の微粉15～40重量%と前記の粗粉残部とを混合する工程、およびこの混合工程の前または後においてこれらの粉体を800～1100℃でアニールする工程、更には、アニール工程後の粉体のPHを7～10に調整する工程からなる製造方法によって製造することができる。

【0022】そして、本発明によれば、平均粒子径が0.9～1.5μmのマグネットプランバイト型フェライトの粉末93重量%以上を樹脂系バインダーを用いて成形してなる(BH)_{max}が2.5MGOe以上のフェライト系ボンド磁石を提供する。該磁石の成形密度は3.90g/cm³以上である。

【0023】

【発明の実施の形態】フェライト系ボンド磁石において高磁力化を達成するには、フェライト粉末のボンド磁石中へ高充填することと配向度を上げることが必須条件である。そして、高充填性のフェライト粉末を得るには粒度分布を広くし、圧縮密度を高くする方法が効果的である。

【0024】Furnas等によって二成分系のランダム充填モデルが提案されている。最密充填された大粒子間隙をちょうど満たすように小粒子を最密充填する場合、大粒子の重量割合が70%付近で最大充填率を与える。ただし、粒径比は0.2以下が必要である。

【0025】本発明者らは、マグネットプランバイト型フェライト粉末について、充填性と配向度の高い製造条件を知るべく広汎な試験研究を行った。その結果、平均粒子径が0.30～0.50μmのマグネットプランバイト型フェライトの微粉15～40重量%と、平均粒子径が1.00～2.50μmのマグネットプランバイト型フェライトの粗粉残部を混合して得た平均粒径0.9～1.5μmの粉末が高充填性と高配向度をもたらすことがわかった。

【0026】この場合、粒度分布の幾何標準偏差 σ_g が1.8～2.5の範囲となるものが特に充填性と配向度が高い。この幾何標準偏差 σ_g は公知のレーザー回折式粒度分布測定装置によって測定できる。本発明例では日本電子株式会社製の商品名“HELOS & RODOS”的レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて σ_g を測定した。

【0027】この充填性と配向度の高いマグネットプランバイト型フェライト粉末を得るには、先ず微粉原料として、平均粒子径0.8～1.5μmの例えはストロンチウムフェライトまたはバリウムフェライトを使用し、これ

を粉碎するか或いは粉碎後に分級して平均粒子径0.30～0.50μmの範囲に入る微粉を準備する。この粉碎時に平均粒子径を0.3μm未満にまで粉碎することは必要ではない。このような超微粉にまで粉碎すると、粉碎時間が長くなり生産性の観点からマイナスであるばかりでなく、ボンド磁石化後の磁気特性も低下する。他方、0.5μmを越える場合には、粗粉との混合したときに圧縮密度が低くなりボンド磁石への高充填に不適当となる。

【0028】一方、粗粉原料としては平均粒子径3.0～4.0μmの例えはストロンチウムフェライトまたはバリウムフェライトを使用し、これを粉碎するか或いは粉碎後に分級して平均粒子径1.00～2.50μmの範囲に入る粗粉を得る。1.00μm未満では微粉との混合粉は圧縮密度が低くなり、ボンド磁石への高充填に不適当である。他方、2.50μmを越える場合はボンド磁石化後の配向度と保磁力が著しく低下するようになる。

【0029】このようにして準備した平均粒子径0.30～0.50μmの微粉と、平均粒子径1.00～2.50μmの粗粉を用いて、微粉15～40重量%で残部が粗粉となる混合比率を有するフェライト粉末を作る。微粉が15重量%未満では混合粉の圧縮密度が低く高充填に不適当となり、またボンド磁石に成形後の保磁力も低くなる。他方微粉が40重量%を越えると、ボンド磁石製造の際、バインダーとの混練および成形時の粘度が高くなりすぎてボンド磁石化が困難になり、また成形できても磁粉の配向度が低くなつて残留磁束密度B_rが下がる。

【0030】以上のような混合比で微粉と粗粉を混合後にアニール処理を施すか、或いは微粉と粗粉を別々にアニール処理してから混合する。このアニール処理によって、微粉・粗粉製造時の粉碎の際に結晶粒子中に発生した歪みを除去することができる。アニール温度は800～1100℃が好ましい。800℃未満ではアニールの効果が十分に達成されず、保磁力と飽和磁化が低くなる。また1100℃を越えると焼結が進んで、圧縮密度と配向性が低下する。

【0031】そして、最終的に粉体のPHを7～10に調整する。このPH調整には水洗や酸性物質による処理等が採用できる。酸性物質としては、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸が好ましい。カップリング剤等の有機物の表面処理剤はフェライト粉末の表面に付着残留することによってその効果が発揮されるが、水洗および酸性物質によるPH調整後には、かようなカップリング剤の使用量を減らすことができるため、ボンド磁石における磁粉の含有率低下を抑えられる。本発明粉の場合、アニール後の粉体PHは11以上となり、この状態ではバインダーとの親和性に問題があり、高充填での混練および成形が困難になる。粉体PHを7～10に調整するとバインダ

一との親和性が増し粘度が下がるため、混練時の負荷を下げる、成形時の流動性を上げることができる。なおPH値はJIS K-5101に規定の測定方法による。

【0032】このようにして、平均粒子径が0.9~1.5 μm 、比表面積が1.5~4.0 m^2/g 、粒度分布の幾何標準偏差が1.8~2.5、圧縮密度が3.40~3.60 g/cm^3 、粉体PHが7~10のマグネットプランバイト型フェライト粉末が得られる。ここで、平均粒子径は空気透過法による比表面積測定装置で測定できる。かような測定装置として例えば島津製作所製の商品名SS-100型の装置がある。また、比表面積はBET法によって測定したものを意味する。この比表面積測定装置としては、例えばユアサイオニクス株式会社製のモノソープが使用できる。

【0033】本発明のフェライト粉末は、メルトフローレート(MFR)が従来品のものにはない高い値を示す

- (1) フェライト粉末: 2500 g 採取
- (2) 1次表面処理: S-320 20 g
 - 水 10 g
 - メタノール 23.8 g
 - 処理装置: ハイスピードミキサー
- (3) 乾燥: 100°C × 90分
- (4) 樹脂混合: 前記の乾燥粉 2450 g
 - 12-ナイロン 157.8 g (フェライト93%の場合)
 - 混合装置: ハイスピードミキサー (実施例記載のもの)
- (5) 2次表面処理: 該樹脂と粉末の混合粉 全量 2607.8 g
 - 処理剤: オレイン酸 9.7 g
 - メタノール 24.8 g
 - 処理装置: ハイスピードミキサー
- (6) 乾燥: 100°C × 30分
- (7) 混練: 温度 220°C
 - 混練装置 KCK70-22VEX (6)
- (8) MFR測定: 温度 270°C
 - 荷重 10 Kg
 - 試料挿入量 15 g
 - 測定装置 メルトイントンデクサー

【0036】この測定に使用する樹脂と装置の具体例は後記の実施例に記載した。本発明のフェライト粉はフェライト93重量%で残部が樹脂のコンパウンドでも流動性を示し、MFR値が7 g/10 min以上となるのに対し、従来品はフェライト93重量%では全く流動性を示さない。

【0037】この流動特性を有した本発明のフェライト粉は、これをフェライト93重量%以上となるように樹脂系バインダーを用いて成形することによって(BH)maxが2.5 MGOe以上のフェライト系ボンド磁石が得られる。この場合の成形密度は3.90 g/cm³以上である。

【0038】以下に本発明の実施例を挙げて、その効果を具体的に示す。

という特質がある。その具体例は、後記実施例にも示すが、従来品の水準を超えるフェライト量93重量%で測定したメルトフローレートが7 g/10 min以上の高流動を示す。ここで、MFRの値は、JIS K-7210に規定の熱可塑性プラスチックの流れ試験方法に準じてフェライト粉末と樹脂のコンパウンドの流動性を測定したものと意味する。その具体的な試験例を以下に挙げる。

【0034】メルトフローレート(MFR)の測定
10 JIS K-7210に規定の熱可塑性プラスチックの流れ試験方法に準じてフェライト粉末と樹脂のコンパウンドの流動性を評価するにあたり、フェライト粉末試料を、次の条件で1次表面処理、乾燥、樹脂調合、2次表面処理、乾燥、混練の工程を順次経たうえ、これをMFR測定装置でメルトフローレートを測定する。

【0035】

【0039】

【実施例】

【実施例1】

40 (1) 微粉の製造

酸化鉄と炭酸ストロンチウムをモル比で5.2になるよう秤量して混合し、これを水で造粒し、乾燥後、電気炉中1000°Cで2時間焼成した。この焼成品をハンマーミル(商品名サンブルミル)で粉碎し、さらに湿式粉碎機(商品名ウエットミル)で湿式粉碎し、平均粒子径が0.43 μm のストロンチウムフェライト微粉を得た。

【0040】(2) 粗粉の製造

酸化鉄と炭酸ストロンチウムをモル比で5.7になるよう秤量して混合し、これを水で造粒し、乾燥後、電気

炉中 1200℃で 2 時間焼成した。この焼成品をサンブルミルで粉碎し、さらに該ウエットミルで湿式粉碎して、平均粒子径が 1.61 μm のストロンチウムフェライト粗粉を得た。

【0041】(3) 混合粉(フェライト粉末)の製造

(1)の微粉 30 重量%と(2)の粗粉残部(70 重量%)を秤量し、これを良く混合し、その混合粉を電気炉中 950℃で 1 時間焼成(アニール)した。得られた焼成品を 20% の濃度になるように水中でリバブル水洗した。これを濾過、乾燥し、解碎して最終粉末として、次のストロンチウムフェライト粉末を得た。

平均粒子径: 1.27 μm,

比表面積: 2.35 m²/g,

粒度分布の幾何標準偏差: 2.04,

圧縮密度: 3.44 g/cm³,

粉体 PH: 9.5

【0042】(4) ボンド磁石の製造

前記の(3)で得られたフェライト粉末 93 部をミキサーで攪拌しながらシラン系カップリング剤 0.6 部で表面処理し、粉末状の 12-ナイロン 6.04 部を混合し、さらにオレイン酸 0.36 部を添加する。次いで、混練機で 220℃で混練ペレット化した後、12 KOe の磁界中で射出成形し、直径 15 mm × 高さ 8 mm の円柱状異方性ボンド磁石を得た。この磁石を BH トレーサーで測定したところ、最大エネルギー積 (BH)_{max} = 2.63 MG Oe の高磁力品であった。

【0043】(5) メルトフローレート(MFR)の測定
JIS K-7210 に規定の熱可塑性プラスチックの流れ試験方法に準じてフェライト粉末と樹脂のコンパウンドの流動性を評価する。フェライト粉末試料を本文に記載した MFR の測定順序(1) ~ (7) に従って処理し、前記(8)の MFR 値を測定する。ここで、使用した処理装置および樹脂は次のとおりである。

【0044】1 次表面処理、樹脂混合および 2 次表面処理に使用したハイスピードミキサーとして、深江工業株式会社製の商品名 FS-GC-5 JD を使用した。このミキサーは缶体全容量が 11 リットルのインペラ型高速攪拌装置であり、いずれの処理も周速: 8 m/s

c, 処理時間: 5 分である。

【0045】混練に使用した混練装置は KCK 株式会社製の連続混練押出式の型式: KCK70-22VEX (6) を用いた。

【0046】MFR の測定に用いたメルトインデクサーは、東洋精機株式会社製の型式: C-5059D2 を用いた。この装置の構造は JIS-K7210 に準ずるものである。

【0047】1 次表面処理に使用した S-320 は、チッソ株式会社製のシラン系カップリング剤である。また、樹脂混合工程で使用した樹脂は 12-ナイロン樹脂(比重 1.02 ~ 1.04)である。

【0048】この条件でメルトフローレート(MFR 値)を測定したところ、本例の MFR 値は 10.3 g/10 min であった。

【0049】【実施例 2 ~ 5】微粉の平均粒子径と混合比率を変えた以外は、実施例 1 と同様にして混合フェライト粉末およびボンド磁石を得た。得られたフェライト粉末およびボンド磁石の特性を表 1 および表 2 に示した。また、各フェライト粉末の MFR 値を表 2 に示した。表示のように、実施例 2 ~ 5 のボンド磁石はいずれも (BH)_{max} が 2.5 MG Oe 以上の高磁力品であった。

【0050】【比較例 1 ~ 4】微粉の平均粒子径と混合比率を変えた以外は、実施例 1 と同様にして混合フェライト粉末およびボンド磁石を得た。得られたフェライト粉末およびボンド磁石の特性を表 1 および表 2 に、また各フェライト粉末の MFR 値を表 2 に示した。比較例 1 は微粉の混合比率が低いもの、比較例 2 は微粉の混合比率が高いもの、比較例 3 は微粉の平均粒子径が小さいもの、そして比較例 4 は微粉の平均粒子径が大きいものである。比較例 3 で得られたボンド磁石は (BH)_{max} が 2.3 MG Oe 台と低かった。また、比較例 1, 2 および 4 で得られたフェライト粉末の MFR は測定不可であり、これを射出成形したら流動性が悪いため成形機に詰まり成形不可であった。

【0051】

【表 1】

11
〔共通事項 粗粉の平均粒子径 : 1.61 μm アニール温度 : 950 °C. 粉体PH : 9.5 〕

| 試料番号 | 微粉の条件 | | フェライト粉末の特性 | | | |
|-------|----------------------------|-------------|----------------------------|-----------------------------------|--------------------|------------------------------------|
| | 平均粒子径 (μm) | 混合比率 (%) | 平均粒子径 (μm) | 比表面積 (m^2/g) | 粒度分布 σg | 圧縮密度 (g/cm^3) |
| 実施例 2 | 0.34 | 30 | 1.05 | 2.75 | 2.11 | 3.49 |
| 3 | 0.43 | 20 | 1.50 | 2.01 | 2.04 | 3.40 |
| 1 | 0.43 | 30 | 1.27 | 2.35 | 2.04 | 3.44 |
| 4 | 0.43 | 40 | 1.09 | 2.78 | 2.00 | 3.44 |
| 5 | 0.46 | 30 | 1.12 | 2.50 | 2.10 | 3.44 |
| 比較例 1 | 0.43 | 10 | 1.78 | 1.72 | 1.94 | 3.35 |
| 2 | 0.43 | 50 | 0.93 | 3.01 | 1.95 | 3.41 |
| 3 | 0.26 | 20 | 1.34 | 2.30 | 2.00 | 3.45 |
| 4 | 0.52 | 30 | 1.17 | 2.29 | 2.07 | 3.40 |

【0052】

【表 2】

| 試料番号 | ボンド磁石の特性 (フェライト : 93.0重量%) | | | | | | フェライト粉末の流動特性 メルトフロー値(フェライト93%) (コンパウンド MPR) g/10min |
|-------|------------------------------------|----------------------------|----------------------|---|---------------------------------|-----------------------|--|
| | 成形密度 (g/cm^3) | 残留磁束密度 B_r (Gauss) | 保磁力 H_c (Oe) | 最大磁界強度 $(BH)_{\text{max}}$ (MGoe) | 飽和磁束密度 $4\pi I_s$ (Gauss) | 配向度 $B_r/4\pi I_s$ | |
| 実施例 2 | 3.93 | 3230 | 2770 | 2.55 | 3310 | 0.976 | 15.4 |
| 3 | 3.96 | 3200 | 2470 | 2.50 | 3330 | 0.961 | 7.1 |
| 1 | 3.99 | 3280 | 2840 | 2.63 | 3360 | 0.976 | 10.3 |
| 4 | 3.98 | 3270 | 3190 | 2.64 | 3350 | 0.976 | 12.2 |
| 5 | 3.99 | 3260 | 2590 | 2.60 | 3350 | 0.973 | 12.2 |
| 比較例 1 | 成形不可 | — | — | — | — | — | 測定不可 |
| 2 | 成形不可 | | | | | | 測定不可 |
| 3 | 3.93 | 3150 | 2030 | 2.35 | 3260 | 0.966 | 4.6 |
| 4 | 成形不可 | | | | | | 測定不可 |

【0053】〔実施例6～8〕粗粉の平均粒子径を変更した以外は、実施例1と同様にして混合フェライト粉末およびボンド磁石を得た。得られたフェライト粉末およびボンド磁石の特性を表3および表4に、また各フェライト粉末のMFR値を表4に示した。表4に見られるように、実施例6～8のボンド磁石はいずれも $(BH)_{\text{max}}$ が2.5 MGoe以上の高磁力品であった。

【0054】〔比較例5～6〕粗粉の平均粒子径を変更した以外は、実施例1と同様にして混合フェライト粉末およびボンド磁石を得た。得られたフェライト粉末およ

びボンド磁石の特性を表3および表4に、また各フェライト粉末のMFR値を表4に示した。表示のように、比較例5は粗粉の平均粒子径が小さいものであり、得られたフェライト粉末は成形不可であった。また、比較例6は粗粉の平均粒子径が大きいものであるが、得られたボンド磁石の $(BH)_{\text{max}}$ は2.32 MGoeであった。

【0055】

【表3】

13
〔共通事項 微粉の平均粒子径: 0.43 μ m アニール温度: 950°C. 粉体PH: 9.5〕

| 試料番号 | 粗粉の条件 | | フェライト粉末の特性 | | | |
|-------|---------------------|-------------|---------------------|---------------------|------------------------------|------------------------------|
| | 平均粒子径 (μ m) | 混合比率 (%) | 平均粒子径 (μ m) | 比表面積 (m^2/g) | 粒度分布 幾何標準偏差 σg | 圧縮密度 (g/cm ³) |
| 実施例 6 | 1.20 | 70 | 1.00 | 2.83 | 1.95 | 3.41 |
| 7 | 1.41 | 70 | 1.19 | 2.69 | 2.00 | 3.44 |
| 8 | 1.86 | 70 | 1.31 | 2.32 | 2.17 | 3.49 |
| 比較例 5 | 0.95 | 70 | 0.87 | 3.40 | 1.86 | 3.34 |
| 6 | 2.82 | 70 | 1.50 | 2.02 | 1.98 | 3.70 |

【0056】

【表4】

| 試料番号 | ボンド磁石の特性 (フェライト93.0重量%) | | | | | | フェライト粉末の流動特性 メルトフロー値(73.0%) (コンパウンド MFR) g/10min |
|-------|------------------------------|-------------------------|-------------------|---|---------------------------------|-----------------------|---|
| | 成形密度 (g/cm ³) | 残留磁束密度 Br (Gauss) | 保磁力 Hc (Oe) | 最大エネルギー積 (BH) _{max} (MGoe) | 飽和磁束密度 $4\pi I_s$ (Gauss) | 配向度 Br/ $4\pi I_s$ | |
| 実施例 6 | 3.98 | 3240 | 2950 | 2.58 | 3340 | 0.970 | 13.2 |
| 7 | 4.00 | 3290 | 2740 | 2.64 | 3360 | 0.979 | 14.0 |
| 8 | 3.98 | 3200 | 2520 | 2.50 | 3320 | 0.964 | 11.1 |
| 比較例 5 | 成形不可 | — | — | — | — | — | 測定不可 |
| 6 | 4.03 | 3170 | 2030 | 2.32 | 3330 | 0.951 | 5.8 |

【0057】〔実施例 9～10〕アニール温度を変えた以外は、実施例 1 と同様にして混合フェライト粉およびボンド磁石を得た。得られたフェライト粉末およびボンド磁石の特性を表 5 および表 6 に、また各フェライト粉末の MFR 値を表 6 に示した。表示のように、実施例 9～10 のボンド磁石は、いずれも (BH)_{max} が 2.5 MGoe 以上の高磁力品であった。

【0058】〔実施例 11〕実施例 1 で得られたアニール後のフェライト粉末について、次のように粉体 PH を調整した。すなわち、フェライト粉末が 20 % の濃度となるように水中でリバルブしたスラリーに、1 % 濃度の希塩酸を滴下し、スラリー PH が 6.0 になるように調整した。これを濾過、乾燥し、解碎して得られたフェライト粉末およびこのフェライト粉末を用いて実施例 1 と同様な方法で製造したボンド磁石の特性を表 5 および表 6 に示した。フェライト粉末の PH は 8.3 であり、ボンド磁石の (BH)_{max} は 2.64 MGoe の高磁力品であった。

【0059】〔比較例 7～8〕アニール温度を変えた以外は、実施例 1 と同様にして混合フェライト粉およびボンド磁石を得た。得られたフェライト粉末およびボンド磁石の特性を表 5 および表 6 に、また各フェライト粉末の MFR 値を表 6 に示した。比較例 7 はアニール温度が

低いもの、比較例 8 はアニール温度が高いものである。表示のように比較例 7 のボンド磁石の (BH)_{max} は 2.31 MGoe であった。また比較例 8 で得られたフェライト粉末は成形不可であった。

【0060】〔比較例 9〕実施例 1 で得られたアニール後のフェライト粉末について、次のように粉体 PH を調整した。

30 フェライト粉末が 20 % の濃度となるように水中でリバルブしたスラリーに、1 % 濃度の希塩酸を滴下し、スラリー PH が 4.0 になるように調整した。これを濾過、乾燥し、解碎して得られた最終粉末の特性を表 5 に示した。この粉体の PH は 5.7 であった。このフェライト粉末を用いて、実施例 1 と同様にボンド磁石の製造を試みたが、バインダーとの混練物の流動性が悪いために、射出成形できなかった。また MFR の測定もできなかった。

【0061】〔比較例 10〕実施例 1 で得られたアニール後のフェライト粉末について、粉体 PH の調整をしないで、実施例 1 と同様の方法でボンド磁石を製造することを試みたが、バインダーとの混練物の流動性が悪いために射出成形できなかった。また MFR の測定もできなかった。

【0062】

【表5】

15

16

〔共通事項 微粉の平均粒子径: 0.43 μm, 粗粉の平均粒子径: 1.61 μm, 混合比率: 微粉30重量%〕

| 試料番号 | T ₂ -P温度 (°C) | 粉体PH | フェライト粉末の特性 | | | |
|-------|-----------------------------|------|---------------|-----------------------------|----------------------|------------------------------|
| | | | 平均粒子径 (μm) | 比表面積 (m ² /g) | 粒度分布 幾何標準偏差 σg | 圧縮密度 (g/cm ³) |
| 実施例9 | 900 | 9.4 | 1.09 | 2.94 | 2.05 | 3.44 |
| 実施例10 | 1000 | 9.8 | 1.31 | 1.87 | 2.03 | 3.43 |
| 比較例7 | 700 | 9.5 | 0.97 | 3.50 | 2.09 | 3.41 |
| 比較例8 | 1200 | 焼結 | — | — | — | — |
| 実施例11 | 950 | 8.3 | 1.28 | 2.37 | 2.05 | 3.45 |
| 比較例9 | 950 | 5.7 | 1.30 | 2.42 | 2.12 | 3.45 |
| 比較例10 | 950 | 11.4 | 1.19 | 2.01 | 1.97 | 3.46 |

【0063】

【表6】

| 試料番号 | ボンド磁石の特性(フェライト93.0重量%) | | | | | | フェライト粉末の流動特性 メルトフロー値(フェライト93%) (コンパウンド MPR) g/10min |
|-------|------------------------------|-------------------------|-------------------------------|---|---------------------------|----------------|--|
| | 成形密度 (g/cm ³) | 残留磁束密度 Br (Gauss) | 保磁力 H _c (Oe) | 最大エネルギー積 (BH) _{max} (MGoe) | 飽和磁束密度 4πIs (Gauss) | 配向度 Br/4πIs | |
| 実施例9 | 3.99 | 3270 | 2130 | 2.59 | 3340 | 0.979 | 8.6 |
| 実施例10 | 4.01 | 3280 | 3000 | 2.64 | 3370 | 0.978 | 12.2 |
| 比較例7 | 3.93 | 3130 | 2010 | 2.31 | 3240 | 0.966 | 4.5 |
| 比較例8 | 成形不可 | | | | | | — |
| 実施例11 | 3.98 | 3280 | 2900 | 2.64 | 3360 | 0.976 | 11.7 |
| 比較例9 | 成形不可 | | | | | | 測定不可 |
| 比較例10 | 成形不可 | | | | | | 測定不可 |

【0064】〔実施例12〕微粉と粗粉を混合してからアニールする代わりに、微粉と粗粉を混合する前に各々別々に950°Cで1時間アニールしてから混合した以外は、実施例1と同様にして混合フェライト粉およびボンド磁石を得た。得られたフェライト粉末とボンド磁石の特性を表7および表8に、またフェライト粉末のMFR値を表8に示した。表示のように得られたボンド磁石の(BH)_{max}は2.61 MGoeの高磁力品であった。

【0065】〔実施例13〕微粉の原料である炭酸ストロンチウムを炭酸バリウムに変えた以外は実施例1と同様にして混合フェライト粉およびボンド磁石を得た(粗粉の原料は実施例1と同じである)。得られたフェライト粉末とボンド磁石の特性を表7および表8に、またフェライト粉末のMFR値を表8に示した。表示のように、得られたボンド磁石の(BH)_{max}は2.59 MGoeの高磁力品であった。

【0066】〔実施例14〕

(1)微粉の製造

酸化鉄と炭酸ストロンチウムをモル比で5.7になるよう秤量して混合し、これを水で造粒し、乾燥後、電気

炉中1100°Cで2時間焼成した。この焼成品をサンプルミルで粉碎し、さらに、ウェットミルで湿式粉碎して、平均粒子径が0.85 μmのストロンチウムフェライト粉末を得た。これを気流式遠心分級機で分級して、平均粒子径0.41 μmの微粉を得た。

【0067】(2)粗粉の製造

実施例1で得られた粗粉を気流式遠心分級機で分級して、平均粒子径2.10 μmの粗粉を得た。

【0068】(3)混合粉(フェライト粉末)の製造

前記(1)の微粉30重量%と(2)の粗粉残部(70重量%)を秤量後、良く混合し、その混合粉を電気炉中950°Cで1時間焼成(アニール)した。ついで、焼成品を20%の濃度になるよう水中でリバブル水洗した。これを濾過、乾燥し解碎して、最終粉末として、次のストロンチウムフェライト粉末を得た。

平均粒子径: 1.37 μm,

比表面積: 2.33 m²/g,

粒度分布の幾何標準偏差: 2.35,

圧縮密度: 3.58 g/cm³,

粉体PH: 9.7

【0069】(4)ボンド磁石の製造

前記(3)のフェライト粉末を用いて実施例1と同様にしてボンド磁石を製造した。表8に示したように、得られたボンド磁石の(BH)_{max}は2.67MGoeの高磁力品であった。

【0070】【実施例15】ボンド磁石の製造時に、フェライト粉末93.5部、シラン系カップリング剤0.6部、12-ナイロン5.54部、オレイン酸0.36部

に変更した以外は、実施例14と同様にボンド磁石を製造した。表8に示したように、得られたボンド磁石の(BH)_{max}は2.77MGoeの高磁力品であった。

【0071】

【表7】

| 試料番号 | フェライト粉末の特性 | | | | |
|-------|------------|---------------------|---------------------|------------------------------|------------------------------|
| | 粉体 PB | 平均粒子径 (μ m) | 比表面積 (m^2/g) | 粒度分布 幾何標準偏差 σg | 圧縮密度 (g/cm ³) |
| 実施例12 | 9.3 | 1.29 | 2.27 | 2.00 | 3.44 |
| 13 | 9.0 | 1.25 | 2.63 | 2.06 | 3.55 |
| 14 | 9.7 | 1.37 | 2.33 | 2.35 | 3.58 |
| 15 | 9.7 | 1.37 | 2.33 | 2.35 | 3.58 |

【0072】

【表8】

【 0 0 7 3 】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のフェライト粉末は、従来のボンド磁石で達成されたことのない $(BH)_{max}$ が 2.5 MG Oe 以上のボンド磁石が得られる特性を有する。したがって、AV, OA 機器、自動車電装部品等に使用される小型モーター、複写機のマグネットロール等の分野において従来のものにはない高磁力のボンド磁石を提供することができる。

| 試料番号 | ボンド磁石の特性 | | | | | | フェライト粉末の流动性特性 メルトフロー値(カラット量) 左の配合に同じ) (JIS規格 MFR) g/10min |
|-------|------------------------------|-------------------------|--------------------|---------------------------------------|---------------------------------|----------------------------|---|
| | 成形密度 (g/cm ³) | 残留磁束密度 Br (Gauss) | 保磁力 iHc (Oe) | 最大エネルギー-積 $4\pi I_{max}$ (GcOe) | 飽和磁束密度 $4\pi I_s$ (Gauss) | 配向度 Br/4πI _s | |
| 実施例12 | 3.98 | 3270 | 2750 | 2.61 | 3350 | 0.976 | 93.0 |
| 13 | 4.01 | 3250 | 2330 | 2.59 | 3320 | 0.979 | 93.0 |
| 14 | 3.98 | 3300 | 2330 | 2.67 | 3340 | 0.988 | 93.0 |
| 15 | 4.06 | 3370 | 2070 | 2.77 | 3420 | 0.985 | 93.5 |
| | | | | | | | 18.8 |

フロントページの続き

(72) 発明者 天羽 隆一

岡山県和気郡佐伯町矢田 1099-3 日

本弁柄工業株式会社内

(72) 発明者 延岡 則明

岡山県和気郡佐伯町矢田 1099-3 日

本弁柄工業株式会社内